

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-191315

(43)Date of publication of application : 08.08.1988

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 62-022580

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1987

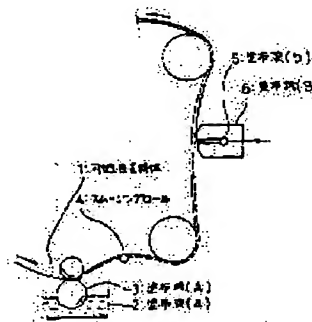
(72)Inventor : OGAWA HIROSHI  
TAMAI YASUO  
KAWAMATA TOSHIO

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium having an improved electromagnetic conversion characteristic, traveling property and durability by using a thermoplastic binder for the binder of a lower layer and forming the lower layer to  $\geq 0.5\mu\text{m}$  dry thickness.

CONSTITUTION: A coating liquid (b) for an upper layer formed by dispersing ferromagnetic powder into a binder and a coating liquid (a) for the desired lower layer contg. a non-curable binder (thermoplastic) are prep'd. The coating liquid (a) for the lower layer is then precoated by a coating machine (A)3 on a continuously traveling flexible base 1 consisting of polyethylene terephthalate, etc., and immediately thereafter, the coated surface is smoothed by a smoothing roll 4. While the coating liquid 2 is still in a wet state, the next coating liquid (b)5 for the upper layer is coated thereon by another extrusion coating machine (B)6. The coating layers are thereafter subjected to magnetic field orientation, drying and smoothing treatments, by which the magnetic recording medium is obtd. The recording medium which is excellent in terms of the electromagnetic conversion characteristic, still and head wear is obtd. in this case if the thickness (dry thickness) of the lower layer is  $\geq 0.5\mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-191315

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月8日

G 11 B 5/704

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭62-22580

⑰ 出 願 昭62(1987)2月4日

⑱ 発 明 者 小 川 博 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 玉 井 康 雄 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 河 俣 利 夫 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

磁気記録媒体

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1 非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層と強磁性粉末を結合剤中に分散させた上層を設けてなる磁気記録媒体において、該下層の結合剤が熱可塑性結合剤であり且つ、下層の厚さが乾燥厚で0.5  $\mu$ m以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

2 下層及び上層が非磁性支持体上に同時塗布または逐次塗布によつて設けられている特許請求の範囲第1項に記載の磁気記録媒体。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は下層として非磁性層を有する磁気記録媒体、特に電磁変換特性、走行性及び耐久性が改良された磁気記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来、ビデオテープ、オーディオテープ、磁気

ディスク等の磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、Co-変成強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。

近年、記録の高密度化共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する等の記録再生時の厚み損失の問題が大きくなっている。

このため、磁性層を薄くすることが行われているが、磁性層を約2  $\mu$ m以下に薄くすると磁性層の表面に支持体の表面性の影響が現れ易くなり、電磁変換特性が悪化する傾向にある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このため、支持体表面に非磁性の厚い下層を設けてから磁性層を上層として磁性層を設けるようにすれば前記した支持体の表面粗さの影響は解消することができるが、ヘッド摩耗や耐久性が改善されないという問題があつた。

これは、従来、非磁性下層として熱硬化系(硬化系)樹脂を結合剤として用いているので、下層

が硬化し、磁性層とヘッドとの接触や他の部材との接触が無擾衝状態で行われることや、このような下層を有する磁気記録媒体がやや可撓性に乏しい等のことに起因していると考えられる。これを解消するために、下層に非硬化性(熱可塑性)樹脂を結合剤として用いることが考えられるが、従来の方式では、下層を塗布乾燥後磁性層を上層として塗布する場合、下層が上層の塗布液の有機溶剤により膨潤し、上層の塗布液に乱流を起こさせる等の影響を与え磁性層の表面性を悪くし、電磁変換特性を低下させる等の問題を生じる。従つて、従来の常識として、下層に非硬化性の結合剤を用いることは行われていなかった。

従つて、本発明の目的は上記の問題を解決し、電磁変換特性、走行性及び耐久性が改良された磁気記録媒体を提供することにある。

特に本発明は非磁性層を下層に有し、厚さが比較的薄い磁性層を上層に有し、且つ電磁変換特性、走行性及び耐久性が改良された磁気記録媒体を提供することにある。

結合剤は非硬化性樹脂である熱可塑性樹脂であつて、ポリイソシアネートの如き硬化剤(硬化反応成分)を含まないものである。

熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂(以下、塩酢ビ樹脂と称する)、官能基含有塩酢ビ樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、官能基含有ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂等があり、特に官能基含有塩酢ビ樹脂、ポリウレタン樹脂及び官能基含有ポリウレタン樹脂が好ましい。官能基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基、 $-\text{OM}$ 基、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{P}(\text{OM})_2$ 基(Mは水素又はアルカリ金属、Mは水素、アルカリ金属、又は炭化水素基を表す)等が好ましい。

また、ポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルエーテルポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン等が好ましい。

本発明の下層に用いられる非磁性粉末としては

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記問題を解決するために種々検討を重ねた結果、上記目的は以下にのべる本発明によつて達成されることを見出した。

すなわち、本発明は非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層と磁性粉末を結合剤中に分散させた上層を設けてなる磁気記録媒体において、該下層の結合剤が熱可塑性結合剤であり且つ下層の厚さが乾燥厚で $0.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする磁気記録媒体である。

本発明者らは、上記のように、非硬化性樹脂である熱可塑性樹脂を結合剤とし、これに後記する如き非磁性粉末を有機溶剤を用いて分散させた下層用塗布液を、磁性層用塗布液と共に同時または逐次にいわゆるウェット・オン・ウェット塗布に設けることにより前記の如き問題が無く、高密度化に適した、高周波域においても優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を得ることができた。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、非磁性下層として用いられる

カーボンブラック、グラファイト、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\alpha$ -酸化鉄、二硫化W、二硫化Mo、塩化ホウ素、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、 $\alpha$ -酸化鉄、アクロ石、ガーネット、クイ石、窒化ケイ素、窒化硼素、炭化ケイ素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タンダステン、チタンカーバイト、トリポリ、ケイソク土、ドロマイト等である。このうち好ましくは、カーボンブラック、 $\text{CaCO}_3$ 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ -酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄等の無機粉末やポリエチレン粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末等のポリマー粉末があげられる。

これらは一般的研磨材として通常用いられ得るものであり、その粒径は、非磁性粉末が粒状の場合には $1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 、特に $1\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 、が好ましく、針状の場合には長軸が $100\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、特に $100\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 、短軸が $1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 、特に $1\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 、が好

ましい。

非磁性粉末の使用量は下層を構成する樹脂(結合剤)100重量部に対して0~200重量部、特に0~100重量部の量で使用するのが好ましい。

下層の厚さは支持体表面の表面粗さをマスクするためには0.5 $\mu$ m以上が必要で、一般に0.5 $\mu$ m~5 $\mu$ m程度で用いられる。下層が非磁性粉体を含まないとベースの表面粗さをマスクする効果が少なくなるので好ましくない。

下層の光透過率は10%以下が特に好ましい。10%以上ではVTR、DATデッキ等、光透過率でテープ終端を検出するヘッドにおいて誤動作しやすくなる。

下層の表面電気抵抗はドロップアウトの防止のため $10^{10}\Omega/\square$ 以下が好ましい。このため、下層にはカーボン、非磁性金属粉末等の導電性粉体、しや光性粉体を粉体の5%以上含むのが好ましい。

なお、磁気記録媒体において、非磁性の下塗層

エライトを挙げることができる。

強磁性粉末は通常は針状のものを使用し、その針状比は、好ましくは2/1~20/1(特に好ましくは5/1~20/1)であつて、かつ平均長さ(長軸長)が0.1~2.0 $\mu$ mのものを使用する。

強磁性粉末の形状は針状に限定されるものではなく、米粒状および板状のものなど通常使用されている形状のものをを用いることができる。

強磁性粉末としては、長軸長0.3 $\mu$ m以下、X線回折による結晶子サイズが300 $\text{\AA}$ 以下(好ましくは長軸長0.2 $\mu$ m以下、結晶子サイズ200 $\text{\AA}$ 以下)の強磁性粉末を用いることが特に好ましい。

強磁性金属粉末を使用する場合には、強磁性金属粉末の金属分のうち75重量%以上(好ましくは80重量%以上)が強磁性の金属あるいは合金(例、Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Co-Ni)であつて、その長径が1.0 $\mu$ m以下の粒子であることが好ましい。

を設けることが行われているが、これは支持体と磁性層等との接着性を向上させるために設けられるものであつて、厚さも約0.5 $\mu$ m以下で本発明の下層とは異なるものである。本発明においても下層と支持体と接着性を向上させるために下塗層を設けてもよい。

上層の磁性層に用いる結合剤としては、従来より磁気記録媒体用として知られている熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、反応型樹脂、あるいはこれらの混合物が使用できる。例えば、塩酢ビ共重合体、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタンエラストマー、イソシアネート硬化型樹脂、などがある。重合度は100~10000が望ましい。また熱硬化系(硬化系)樹脂が耐久性上好ましい。

以上のバインダーを単独もしくは混合して用いる。

本発明の磁性層に用いる強磁性粉末の例としてはコバルト被覆強磁性酸化鉄粉末、強磁性二酸化クロム微粉末、強磁性金属粉末およびバリウムフ

これら強磁性粉末の保持力(Hc)は350~5000Oeが好ましく、600~2500Oeがより好ましく、特に600~2000Oeが好ましい。350Oeより小さいと短波長域の出力が低下し、又5000Oeより大きいと通常のヘッドによる記録ができないので好ましくない。

また磁性層の厚さは2 $\mu$ m以下が電磁変換特性上の厚み損失が小さくなるので好ましく、特に1.0 $\mu$ m以下が好ましい。

本発明における磁性層にはさらに潤滑剤、研磨材、分散剤、帯電防止剤、防錆剤等の一般に用いられている添加剤を含むことができる。

前記、下層における結合剤と非磁性粉末、上層における結合剤、強磁性粉末及び必要に応じて種々の添加剤をそれぞれ有機溶剤を用いて混練し下層用及び上層用の塗布液をそれぞれ調整する。

分散、塗布液の塗布に用いる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、

酢酸グリコールモノエチルエーテルのエステル系；エチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素等が選択して使用できる。

本発明で用いる支持体の素材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレートなどのポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミドなどプラスチック等がある。

また、本発明においては、支持体の磁性層と反対の側にバック層を設けてもよい。

本発明では上記の下層用塗布液及び上層用塗布液を湿潤状態で重畳して塗布する、いわゆるウェ

ット・オン・ウェット塗布方式によつて非磁性支持体上に設ける。

本発明で下層と上層を設けるに用いるウェット・オン・ウェット塗布方式とは、初め一層を塗布した後湿潤状態で可及的速やかに次の層をその上に塗布する所謂逐次塗布方法、及び多層同時にエクストルージョン塗布方式で塗布する方法等をいう。

ウェット・オン・ウェット塗布方式としては特開昭61-139929号に示した磁気記録媒体塗布方法が使用できる。

第1図は本発明で両層と設けるのに用いられる逐次塗布方式の一例を示す説明図であつて、連続的に走行するポリエチレンテレフタレート等の可撓性支持体1に塗布機(4)にて下層用塗布液(a)2をブレードし、その直後スミングロール4にて該塗布面を平滑化し、該塗布液2が湿潤状態にある状態で別の押し出し塗布機(6)により次なる上層用塗布液(b)を塗布する。

第2図は本発明で両層を設けるのに好ましく用

いられるエクストルージョン型同時重層塗布方式の一例を示す説明図であつて、可撓性支持体1上に同時多層塗布装置8を用い下層用塗布液(a)2と上層用塗布液(b)5とを同時に塗布する状態を説明するものである。両層を塗布した後、磁場配向、乾燥、平滑化処理を施して磁気記録媒体とする。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

次のような組成の硬化性結合剤を含有する比較用の下層用塗布液Bと、非硬化性結合剤（熱可塑性）を含有する本発明の下層用塗布液Aを調整した。

下層用塗布液 A	
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	100部
塩酢ビ共重合体（スルホン酸基0.25%含有）	20部
ポリエステルポリウレタン（スルホン酸基0.1%含有）	5部
ミリステン酸（工業用）	2部

フタルステアレート（工業用）	1部
導電性カーボン（10m $\mu$ ）	10部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン	
=7/3溶剤	適量

次に、下記の組成を有する2種類の磁性塗布液を調整した。

上層用塗布液 A	
$\text{Co}-\gamma\text{-FeOx}$ （ $x=1.46$ 、抗磁力850Oe、平均軸長0.28 $\mu\text{m}$ ）	
結晶子サイズ240 $\text{\AA}$	100部
塩酢ビ（スルホン酸基0.25%含有）	15部
ポリエステルポリウレタン（スルホン酸基0.1%含有）	5部
ポリイソシアネート（コロネートL-75）	6.7部
ミリステン酸（工業用）	2部
フタルステアレート（工業用）	2部
$\alpha$ -アルミナ（粒径0.1 $\mu$ ）	3部
導電性カーボン（10m $\mu$ ）	1部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン	
=7/3溶剤	適量

下層用塗布液 B	
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	100部
塩酢ビ共重合体(スルホン酸基0.25%含有)	15部
重合度400	
ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1%含有)	5部
ポリイソシアネート(コロネート L-75)	6.7部
ミリスチン酸(工業用)	2部
ブチルステアレート(工業用)	1部
導電性カーボン(10mm)	10部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン	適量
=7/3溶剤	
上層用塗布液 b	
Fe-Zn-Ni合金(抗磁力1500Oe、平均軸長0.21 $\mu\text{m}$ )	100部
結晶子サイズ200 $\text{\AA}$	
塩酢ビ(スルホン酸基0.25%含有)	15部
ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1%含有)	5部
ポリイソシアネート(コロネート L-75)	6.7部

ミリスチン酸(工業用)	2部
ブチルステアレート(工業用)	1部
$\alpha$ -アルミナ(粒径0.1 $\mu\text{m}$ )	5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン	適量
=7/3溶剤	

上記塗布液を使用して、単層および重層塗布を行なった。なお重層塗布は第2図に示す方式により同時重層塗布を行なった。

塗布液の組合せおよび評価結果を以下に示す。なお、使用した支持体は、14 $\mu\text{m}$ 層のポリエチレンテレフタレートであつた。

なお、次表の試料1~5は本発明の試料、C-1~C-5は比較試料である。

#### V S. ビデオ感度

アモルファスヘッドで測定した8MHzのビデオ感度。C-4を0.0dBとした時の相対値。

C/X 8MHzから0.1MHz離れた所のノイズとVSの比。

ステル ステルモードで測定して、画面のS/Nが6dB低下するまでの時間。

ヘッド摩耗 100時間走行後のヘッド摩耗量。

接着性 磁性層または磁性層+非磁性層と支持体との接着性、

○: 100%以上

△: 50~99%

×: 49%以下

No	上層 塗布液	下層 塗布液	上層厚 ( $\mu$ )	下層厚 ( $\mu$ )	VS (dB)	C/N (dB)	ステル (分)	ヘッド摩耗	接着性
C-1	a		2	—	0.3	0.4	50	9	×
C-2	a	A	2	0.2	0.4	0.2	60	9	△
1	a	A	2	0.5	0.9	1.0	100	6	○
2	a	A	2	3	1.2	1.4	120	5	○
3	a	A	1	3	1.8	2.1	120	4	○
4	a	A	0.5	3	2.3	2.6	120	4	○
C-3	a	B	1	3	1.5	1.8	50	9	×
5	b	A	1	3	8.0	8.3	110	2	○
C-4	a	—	5	—	0.0	0.0	120	5	×
C-5	b		5	—	5.8	5.3	90	3	×
C-6	b	B	1	3	6.4	6.8	50	6	×
C-7	a又はb	A(wet on dryで塗布)		表面性が悪化し評価できる試料得られず					

## 〔発明の効果〕

上記の結果からも明かなように、本発明により、非硬化系である熱可塑性結合剤よりなる下層を設けた試料(試料No 1～No 5)は下層を設けない比較試料(試料No C-1, C-4, C-5)や硬化系結合剤よりなる下層を設けた比較試料(試料C-3)と比較して電磁変換特性、ステル、ヘッド摩耗、接着性の点で優れている。また熱可塑性結合剤よりなる下層を設けた場合でも、厚さが0.2  $\mu$ mの比較試料は接着性において、前記比較試料よりやや良いが、電磁変換特性やステル、ヘッド摩耗の点で本発明の試料(下層の厚さが0.5  $\mu$ m以上)と比較して劣っている。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で下層及び上層をウェット・オン・ウェット塗布方式で設けるのに用いる逐次塗布方式の1例を示す説明図、第2図は同じく同時重層塗布方式の1例を示す説明図である。

1-可撓性支持体、2-塗布液(a)、3-塗布機(A)、4-スレージングロール、5-塗布機(b)、6

-塗布機(B)、7-バックアップロール、8-同時多層塗布注液器。

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆  
(ほか3名)



特開昭63-191315(7)

手続補正書

昭和62年3月19日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示  
昭和62年特許願第022580号
2. 発明の名称  
磁気記録媒体
3. 補正をする者  
事件との関係: 特許出願人  
名称 (520) 富士写真フイルム株式会社
4. 代理人  
〒100  
住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番6号 霞が関ビル29階  
霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号 電話 (581)-9601 (代表)  
〒100 中央郵便局 事務所  
氏名 井理士 (8107) 佐々木 清隆 (ほか3名)

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正により増加する発明の数: 0

7. 補正の対象

「発明の詳細な説明」の欄

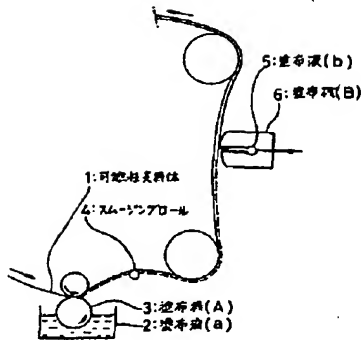
8. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次のように補正する。

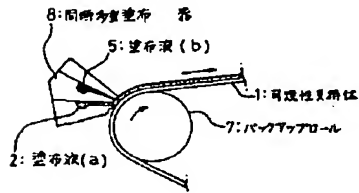
方式  
審査



第 1 図



第 2 図



- 1) 明細書第6頁9行目の「フロマイト」の後に「ペントナイト、有機ペントナイト」を挿入する。
- 2) 同 第8頁3行目の「0.5」を「0.2」と補正する。